

(5)

Int. CL<sup>2</sup>:

C 07 C 51-56

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



23

DT 24 41 502 A1

(11)

# Offenlegungsschrift 24 41 502

(21)

Aktenzeichen: P 24 41 502.9

(22)

Anmeldetag: 30. 8. 74

(23)

Offenlegungstag: 7. 5. 75

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

4. 9. 73 USA 394220

8. 5. 74 USA 467977

(54)

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Monocarbonsäureanhydriden

(71)

Anmelder: Halcon International, Inc., New York, N.Y. (V.St.A.)

(74)

Vertreter: Seiler, H., Dipl.-Ing.; Pfennig, J., Dipl.-Ing.; Meinig, K.-H., Dipl.-Phys.; Maas, I., Dipl.-Chem. Dr.; Spott, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Lemke, J.-M., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 1000 Berlin, 8000 München u. 8900 Augsburg

(72)

Erfinder: Hewlett, Colin, Middlesbrough, Cleveland (Großbritannien)

DT 24 41 502 A1

2441502

PATENTANWÄLTE  
DR. I. MAAS  
DR. G. SPOTT  
8000 MÜNCHEN 40  
SCHLEISSEIMERSTR. 299  
TEL. 3592201/205

1076

Halcon International, Inc., New York, N.Y., V.St.A.

Verfahren zur Herstellung von Monocarbonsäureanhydriden

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureanhydriden, vor allem Monocarbonsäureanhydriden, und insbesondere von Anhydriden niederer Alkancarbonsäuren, wie Essigsäureanhydrid, durch Carbonylierung.

Essigsäureanhydrid ist seit einer Reihe von Jahren als Industriechemikalie bekannt, und große Mengen hiervon werden zur Herstellung von Celluloseacetat verwendet. Es wurde großtechnisch bisher durch Umsetzen von Keten und Essigsäure hergestellt. Es ist ferner bekannt, Essigsäureanhydrid durch Zersetzung von Athylidendiacetat sowie beispielsweise durch Oxydation von Acetaldehyd herzustellen. Jedes dieser klassischen Verfahren hat wohlbekannte Schwierigkeiten und Nachteile, so daß man immer noch nach einem besseren Verfahren zur Herstellung von Essigsäureanhydrid sucht. Zur Herstellung von Anhydriden durch Einwirkung von Kohlenmonoxid auf verschiedene Reaktanten (Carbonylierung) sind in US-PS 2 729 561, 2 730 546 und 2 789 137 bereits eine Reihe von Lösungsvorschlägen gemacht worden. Hierbei

509819/1141

2441502

handelt es sich um sogenannte Carbonylierungsreaktionen, bei denen man unter sehr hohem Druck arbeiten muß. Als Weg zur Herstellung von Essigsäure wurde auch bereits eine Niederdruckcarbonylierung vorgeschlagen. So wird in FR-PS 1 573 130 beispielsweise die Carbonylierung von Methanol oder Gemischen aus Methanol und Methylacetat in Gegenwart von Iridium-, Platin-, Palladium-, Osmium- oder Rutheniumverbindungen sowie in Anwesenheit von Brom oder Jod unter geringeren Drücken beschrieben, als sie in den obigen US-PS angewandt werden. In ähnlicher Weise erfolgt nach ZA-PS 68/2174 die Herstellung von Essigsäure aus den gleichen Reaktanten unter Verwendung einer Rhodiumverbindung in Kombination mit Brom oder Jod. Aus US-PS 3 689 533 und 3 717 670 geht ein Dampfphasenverfahren zur Herstellung von Essigsäure hervor, für welches verschiedene Katalysatoren verwendet werden, bei denen eine Rhodiumverbindung auf einem Träger verteilt ist. Keines dieser verhältnismäßig neuen Carbonylierungsverfahren befasst sich jedoch mit der Herstellung von Essigsäureanhydrid oder anderen Carbonsäureanhydriden.

Ziel der Erfindung ist daher die Schaffung eines verbesserten Verfahrens zur Herstellung von Carbonsäureanhydriden, insbesondere Niederalkancarbonsäureanhydriden, wie Essigsäureanhydrid. Ferner soll erfindungsgemäß ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureanhydriden geschaffen werden, das ohne die bekannte Anwendung hoher Drücke auskommt.

Das erfindungsgemäße Verfahren besteht darin, daß man ein Acylhalogenid, das ein Jodid oder ein Bromid ist, wie Acetyljodid, und das sich am besten durch Carbonylierung eines Kohlenwasserstoffhalogenids, insbesondere eines Niederalkylhalogenids, das ein Jodid oder ein Bromid ist, wie eines Methyljodids, herstellen läßt, mit einem Carboxylatester, insbesondere einem Niederalkylalkanoat, oder mit einem Kohlenwasserstoffäther, unter Bildung eines Carbonsäureanhydrids, wie

509819/1141

2441502

eines Niederalkancarbonsäureanhydrids, umsetzt und das erhaltene Halogenid regeneriert. Essigsäure lässt sich hiernach beispielsweise günstig herstellen, indem man Acetyljodid mit Methylacetat umsetzt. Das als Ausgangsprodukt benötigte Acetyljodid kann hergestellt werden, indem man Methyljodid mit Kohlenmonoxid bei mäßigen Kohlenoxidpartialdrücken umsetzt, wobei diese Carbonylierung in Gegenwart eines Edelmetallkatalysators aus der Gruppe VIII des Periodensystems durchgeführt wird. Anstelle der Jodide kann man bei den vorstehend genannten Umsetzungen auch die entsprechenden Bromide verwenden. In ähnlicher Weise lassen sich andere Niederalkancarbonsäureanhydride, nämlich Anhydride von niederen Alkancarbonsäuren, wie Propionsäureanhydrid, Buttersäureanhydride und Valeriansäureanhydride, herstellen, indem man das entsprechende Acylhalogenid, wie Propionyljodid, Propionylbromid, die Butyryljodide, die Butyrylbromide und dergleichen, mit einem Niederalkylalkanoat oder einem Niederalkyläther umsetzt. Ähnlich können auch andere Carbonsäureanhydride, beispielsweise die Anhydride anderer Alkancarbonsäuren, wie solche mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Caprylsäureanhydride, Capronsäureanhydride und Laurinsäureanhydride, oder die Anhydride monocyclischer aromatischer Monocarbonsäuren, wie Benzoesäure, hergestellt werden. Wie die Niederalkansäureanhydride, so werden auch diese höheren Anhydride hergestellt; indem man das entsprechende Acylhalogenid, wie Caprilyljodid, Caprilylbromid, Decanoyljodid, Decanoylbromid, Dodecanoyljodid, Dodecanoylbromid, Benzoylbromid, Benzoyljodid und dergleichen, mit entsprechenden Estern, wie Alkylalkanoaten mit bis zu 11 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Kohlenstoffatomen in der Carboxylat- oder Acylgruppe, oder Arylestern oder entsprechenden Äthern, wie Heptylcaprylat, Nonylcaproat, Undecyllaurat, Phenylbenzoat, Heptyläther, Nonyläther, Phenyläther und dergleichen, umsetzt. In jedem Fall lässt

2441502.

sich, wie dies oben im Zusammenhang mit den Niederalkan-carbonsäureanhydriden beschrieben ist, das Acylhalogenid ohne weiteres herstellen, indem man das entsprechende Alkyl- oder Arylhalogenid mit Kohlenmonoxid in Gegenwart eines Edelmetallkatalysators aus der Gruppe VIII des Periodensystems umsetzt, wodurch es zu einer Carbonylierungsreaktion kommt.

Die Reaktanten werden vorzugsweise so ausgewählt, daß das erhaltene Anhydrid ein symmetrisches Anhydrid ist, nämlich ein solches mit zwei gleichen Acylgruppen, bzw. ein solches, bei denen der Substituent R aus den Gleichungen (1) und (2) oder (1) und (3) in jedem Fall gleich ist. Erfindungsgemäß lassen sich jedoch auch nicht symmetrische oder gemischte Anhydride herstellen, was ohne weiteres durch Verwendung verschiedener Kombinationen von Reaktanten erreicht werden kann, beispielsweise durch Einsatz von Verbindungen mit verschiedenen Gruppen R bei obigen Reaktionen, wie sich für den Fachmann von selbst ergibt.

Die obigen Umsetzungen lassen sich formelmäßig wie folgt erklären:



worin R für gegebenenfalls gesättigtes Hydrocarbyl, wie Alkyl mit 1 bis 11 Kohlenstoffatomen, monocyclisches Aryl, wie Phenyl, oder Alkaryl, wie Benzyl, steht. Der Substituent R bedeutet vorzugsweise Niederalkyl, nämlich eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Äthyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, i-Butyl oder t-Butyl, und der Substituent X bedeutet Jod oder Brom. Der Kohlenwasserstoffrest kann durch bei den erfindungsgemäßen Umsetzungen inerte Reste substituiert sein.

509819/1141

Das flüchtigere Alkylhalogenid sowie nicht umgesetztes Acylhalogenid und nicht umgesetzter Äther oder Ester lassen sich ohne weiteres aus dem Endreaktionsgemisch für eine Rückleitung beispielsweise durch Destillation entfernen, so daß die reine Produktausbeute praktisch ausschließlich aus dem gewünschten Carbonsäureanhydrid besteht. Im Falle einer bevorzugten Flüssigphasenreaktion kann man die organischen Verbindungen mühelos vom Edelmetallkatalysator, beispielsweise durch Destillation, abtrennen. Das erfindungsgemäße Verfahren kann nicht nur in zwei Reaktionsstufen durchgeführt werden, nämlich einer ersten Stufe der Carbonylierung des Kohlenwasserstoffhalogenids in Gegenwart eines Edelmetallkatalysators aus der Gruppe VIII und einer zweiten Stufe der Umsetzung des Carbonylierungsprodukts (Acylhalogenid) mit dem Ester oder Äther. Beide Verfahrensstufen lassen sich zweckmäßigerverweise nämlich auch zu einer einzigen Reaktionszone zusammenfassen, in die man das Kohlenmonoxid, den Ester oder den Äther, das Kohlenwasserstoffhalogenid und den Edelmetallkatalysator so einspeist, daß das Verfahren im Endeffekt einstufig ablaufen kann. Bei obigen Umsetzungen wird kein Wasser gebildet, und es werden wasserfreie oder praktisch wasserfreie Reaktanten verwendet, da ein Arbeiten unter praktisch wasserfreien Bedingungen wichtig ist.

Wird das Acylhalogenid daher durch Carbonylierung gebildet und das Verfahren zweistufig durchgeführt, dann setzt man ein Kohlenwasserstoffhalogenid, wie Methyljodid, und Kohlenmonoxid in einer ersten Reaktionszone in Gegenwart eines Edelmetallkatalysators aus der Gruppe VIII des Periodensystems um und erhält so ein Acylhalogenid, wie Acetyljodid. Dieses Produkt wird dann in eine zweite Reaktionszone übertragen, und das Acylhalogenid wird darin mit dem Ester, wie einem niederen Alkanocarbonsäureester, oder einem Kohlenwasserstoffäther, wie einem niederen Alkyläther, umgesetzt, wodurch man das gewünschte Carbonsäureanhydrid erhält, und wodurch das

2441502

Kohlenwasserstoffhalogenid regeneriert wird. Das Kohlenwasserstoffhalogenid wird dann vom entstandenen Anhydrid beispielsweise durch Destillation abgetrennt und in die erste Reaktionszone zur Carbonylierung rückgeleitet, wobei nicht umgesetztes Acylhalogenid und nicht umgesetzter Ester oder Äther ebenfalls rückgeführt werden, und man gewinnt das gewünschte Carbonsäureanhydrid als einziges reines Produkt.

Zur Durchführung der Umsetzung zwischen dem Kohlenwasserstoffhalogenid und Kohlenmonoxid kann man in einem breiten Temperaturbereich arbeiten, beispielsweise zwischen 20 und 500 °C. Die Umsetzung wird jedoch vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 100 und 350 °C, und insbesondere bei Temperaturen zwischen 125 und 250 °C, durchgeführt. Man kann zwar auch bei niedrigeren Temperaturen arbeiten, wobei die Reaktionsgeschwindigkeiten gewöhnlich jedoch niedriger sind. Auch bei höheren Temperaturen kann gearbeitet werden, was jedoch keinen besonderen Vorteil bringt. Die Umsetzungszeit stellt keinen Verfahrensparameter dar, und sie hängt vorwiegend von der jeweiligen Reaktionstemperatur ab. Typische Verweilzeiten liegen beispielsweise zwischen 0,1 und 20 Stunden. Die Umsetzung wird natürlich unter überatmosphärischem Druck vorgenommen. Übermäßig hohe Drücke sind jedoch erfundungsgemäß nicht notwendig, sie lassen sich gewünschtenfalls jedoch anwenden. Im allgemeinen verläuft die Umsetzung gut bei einem Kohlenmonoxidpartialdruck von vorzugsweise 0,35 bis 141 kg/cm<sup>2</sup>, und insbesondere bei 1,76 bis 70,3 kg/cm<sup>2</sup>. Der breite Bereich kann jedoch zwischen 0,007 und 1055 kg/cm<sup>2</sup> liegen. Bei Anwendung einer Flüssigphasenreaktion muß der Gesamtdruck zur Aufrechterhaltung der gewünschten Flüssigphase ausreichen. Die Flüssigphasenumsetzung wird daher am besten in einem Autoklaven oder einer ähnlichen Vorrichtung durchgeführt. Am Ende der gewünschten Verweilzeit wird das Reaktionsgemisch in eine zweite Reaktionszone übertragen und erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird zuerst vorzugsweise in eine Destillationszone eingeführt, beispielsweise eine

509819 / 1141

Fraktionierkolonne, in der sich eventuell vorhandenes nicht umgesetztes Kohlenwasserstoffhalogenid abtrennen lässt, und in der man auch das Säurehalogenid vom Katalysator trennen kann. Katalysator und Kohlenwasserstoffhalogenid können dann in die erste Reaktionszone rückgeleitet werden. Wahlweise kann man diese Trennverfahren auch weglassen und das gesamte Reaktionsgemisch in die zweite Reaktionszone einführen, oder an diesem Punkt auch nur das Kohlenwasserstoffhalogenid oder den Katalysator abtrennen.

In der zweiten Reaktionszone setzt man das Acylhalogenid mit einem Carbonsäureester oder Kohlenwasserstoffäther um. Diese Umsetzung kann, falls das Acylhalogenid vom Edelmetallkatalysator aus der Gruppe VIII abgetrennt wurde, thermisch vorgenommen werden, oder die Umsetzung mit dem Ester oder Äther kann, falls keine derartige Trennung vorgenommen wurde, in Gegenwart des Katalysators erfolgen. In jedem Fall arbeitet man zweckmäßigerweise in einem Temperaturbereich von 0 bis 300 °C, wobei der bevorzugte Temperaturbereich zwischen 20 und 250 °C liegt, und insbesondere Temperaturen von 50 bis 200 °C angewandt werden. Im Laufe der Reaktion entsteht Carbonsäureanhydrid, und das Kohlenwasserstoffhalogenid wird regeneriert. Das erhaltene Produktgemisch enthält dann das gewünschte Anhydrid und ferner Kohlenwasserstoffhalogenid, und es kann darüber hinaus nicht umgesetzten Ester oder Äther sowie Acylhalogenid und ferner Edelmetallkatalysator enthalten, falls der Katalysator nicht vor der zweiten Reaktionsstufe abgetrennt wurde. Die organischen Bestandteile lassen sich leicht durch übliche fraktionierte Destillation voneinander trennen, wobei das Kohlenwasserstoffhalogenid im allgemeinen der flüchtigste und das Anhydrid im allgemeinen der am wenigsten flüchtige Bestandteil ist, und das Anhydrid kann man mühelos vom gegebenenfalls vorhandenen anorganischen Katalysator abdestillieren. Das gewonnene Kohlenwasserstoffhalogenid wird dann zweckmäßigerweise zusammen mit

eventuell gewonnenem Katalysator zur Carbonylierung in die erste Reaktionszone rückgeleitet. Eventuell vorhandenen Ester oder Äther und/oder eventuell vorhandenes Acylhalogenid kann man in die zweite Reaktionszone einleiten, und der verbleibende organische Bestandteil des Reaktionsgemisches, nämlich das Carbonsäureanhydrid, wird als Produkt gewonnen.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren sind die beiden oben beschriebenen Reaktionsstufen vorzugsweise kombiniert, d.h. das Verfahren wird in einer einzigen Reaktionszone durchgeführt. Hierbei werden die in die erste Reaktionszone eingeleitete Halogenidquelle, wie das Kohlenwasserstoffhalogenid, und der in die zweite Reaktionszone eingeführte Carboxylat-ester oder Kohlenwasserstoffäther zusammen in eine einzige Reaktionszone eingeleitet und vorzugsweise in flüssiger Phase in Gegenwart von Kohlenmonoxid sowie in Gegenwart eines Edelmetallkatalysators aus der Gruppe VIII des Periodensystems miteinander erhitzt. Selbstverständlich kann das Kohlenwasserstoffhalogenid auch *in situ* gebildet werden, so daß man das Halogenid nicht nur als Kohlenwasserstoffhalogenid zum System zusetzen kann. Hierbei kann der erforderliche Halogenanteil auch in Form eines anderen organischen Halogenids oder als Hydrohalogenid oder eines anderen anorganischen Halogenids, beispielsweise eines Salzes, wie eines Alkali- oder sonstigen Metallsalzes, oder sogar in Form von elementarem Jod oder Brom, geliefert werden. Nach erfolgter Umsetzung lassen sich die beschriebenen Bestandteile des Umsetzungsgemisches ohne weiteres beispielsweise durch fraktionierte Destillation voneinander trennen.

Zur einstufigen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann man in einem breiten Temperaturbereich arbeiten, beispielsweise zwischen 20 und 500 °C. Bevorzugt werden jedoch Temperaturen zwischen 100 und 300 °C, und insbesondere arbeitet man in einem Temperaturbereich von 125 bis 250 °C. Wie

2441502

beim Zweistufenverfahren, so kann man auch hier bei niedrigeren Temperaturen als den oben erwähnten arbeiten, was jedoch zu geringeren Reaktionsgeschwindigkeiten führt. Höhere Temperaturen können ebenfalls angewandt werden, doch bringt dies keinen besonderen Vorteil. Die Umsetzungszeit ist ebenfalls auch hier kein Parameter des Einstufenverfahrens, und sie hängt vorwiegend von der jeweiligen Reaktionstemperatur ab. Typische Verweilzeiten liegen im allgemeinen beispielsweise zwischen 0,1 und 20 Stunden. Die Umsetzung kann unter überatmosphärischem Druck durchgeführt werden. Besonderes Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist jedoch, wie bereits oben erwähnt, die Tatsache, daß man keine übermäßig hohen Drücke braucht, bei denen spezielle Hochdruckanlagen erforderlich werden. Im allgemeinen kann die Umsetzung wirkungsvoll durchgeführt werden, indem man bei einem Kohlenmonoxidpartialdruck von vorzugsweise 0,35 bis 141 kg/cm<sup>2</sup>, und insbesondere 1,76 bis 70,3 kg/cm<sup>2</sup>, arbeitet. Es können jedoch auch Kohlenmonoxidpartialdrücke von 0,007 bis 1055 kg/cm<sup>2</sup> angewandt werden. Der Gesamtdruck entspricht vorzugsweise dem zur Aufrechterhaltung der flüssigen Phase erforderlichen Druck, und die Umsetzung wird in diesem Fall zweckmäßigerweise in einem Autoklaven oder einer ähnlichen Vorrichtung durchgeführt. Am Ende der gewünschten Verweilzeit wird das Reaktionsgemisch in seine verschiedenen Bestandteile aufgetrennt, was beispielsweise durch Destillation erfolgen kann. Das Reaktionsprodukt wird vorzugsweise in eine Destillationszone eingeleitet, beispielsweise in eine Fraktionierkolonne oder eine Reihe von Kolumnen, wodurch sich Kohlenwasserstoffhalogenid, Acylhalogenid und Ester oder Äther vom gebildeten Anhydrid trennen lassen. Die Siedepunkte dieser verschiedenen Verbindungen sind ausreichend weit voneinander entfernt, so daß ihre Trennung durch übliche Destillation problemlos ist. Ähnlich kann man auch das Anhydrid ohne weiteres vom Edelmetallkatalysator

509819 / 1141

2441502

abdestillieren. Kohlenwasserstoffhalogenid und Edelmetallkatalysator sowie auch Acylhalogenid lassen sich dann mit frischen Mengen an Ester oder Äther und Kohlenmonoxid kombinieren und zur Bildung von weiterem Anhydrid wieder umsetzen.

Das Reaktionsendgemisch enthält normalerweise das Acylhalogenid zusammen mit dem gewünschten Anhydrid. Ein Merkmal der der vorliegenden Erfindung zugrundeliegenden Entdeckung besteht nun jedoch darin, daß man dieses Acylhalogenid nach Abtrennen vom Anhydrid mit dem Ester oder Äther umsetzen kann, indem man es entweder in die Umsetzung rückleitet oder indem man den Ester oder Äther und das Acylhalogenid getrennt zur Reaktion bringt, wie dies bei der oben beschriebenen zweiten Umsetzungsstufe der zweistufigen Arbeitsweise (Gleichungen 2 und 3) der Fall ist, wodurch man weitere Mengen Anhydrid erhält.

Das Verhältnis aus Ester oder Äther und dem Halogenid im Reaktionssystem kann über einen breiten Bereich schwanken. Typischerweise werden 1 bis 500 Äquivalente Ester oder Äther pro Äquivalent Halogenid eingesetzt, und vorzugsweise beträgt diese Menge 1 bis 200 Äquivalent pro Äquivalent Halogenid. Im Falle eines Esters werden daher typischerweise 1 bis 500 Mol, vorzugsweise 1 bis 200 Mol, Ester pro Mol Halogenidreaktant verwendet, und im Falle eines Äthers liegt diese Menge typischerweise bei 0,5 bis 250, und vorzugsweise bei 0,5 bis 100 Mol pro Mol Halogenid. Hält man den Kohlenmonoxidpartialdruck auf den angegebenen Werten, dann sind für die Umsetzung mit dem Kohlenwasserstoffhalogenid immer adäquate Mengen des Reaktanten vorhanden.

Die oben im Zusammenhang mit der zweistufigen Ausführungsform erwähnte Kohlenwasserstoffhalogenidcarbonylierung (Gleichung 1) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels durchgeführt. Bei diesem Lösungs- oder Verdünnungsmittel kann es sich zwar um ein organisches Lösungsmittel

509819/1141

2441502

handeln, das in der Umgebung des Verfahrens inert ist, es kann jedoch auch ein Carboxylatester oder ein Kohlenwasserstoffäther sein, so daß zusammen mit dem Acylhalogenid, das in diesem Fall das gewünschte Produkt ist, Carbonsäureanhydrid gebildet wird. Die acylhalogenidbildende Reaktion der zweistufigen Ausführungsform nimmt dann mit anderen Worten den Charakter einer einstufigen Arbeitsweise an. Ähnlich wird auch die einstufige Ausführungsform zweckmäßigerweise in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels durchgeführt, und zwar insbesondere dann, wenn der Reaktant einen verhältnismäßig niedrigen Siedepunkt hat, wie im Falle des Äthyläthers. Durch die Gegenwart eines höher siedenden Lösungs- oder Verdünnungsmittels, bei dem es sich um das gewünschte oder entstandene Anyhdrid selbst, wie Essigsäureanhydrid im Falle von Äthyläther, oder um den entsprechenden Ester, wie Methylacetat, handeln kann, ermöglicht auch im Falle des Methyläthers das Arbeiten bei einem mäßigen Gesamtdruck. Wahlweise kann das Lösungs- oder Verdünnungsmittel auch ein organisches Verdünnungsmittel sein, das in der Verfahrensumgebung inert ist, beispielsweise ein Kohlenwasserstoff, wie Octan, Benzol, Toluol, oder eine Carbonsäure, wie Essigsäure, und dergleichen. Zweckmäßigerweise verwendet man ein Lösungs- oder Verdünnungsmittel, dessen Siedepunkt sich ausreichend von den Bestandteilen des Reaktionsgemisches unterscheidet, so daß man dieses leicht abtrennen kann.

Der Edelmetallkatalysator aus der Gruppe VIII des Periodensystems, nämlich Iridium, Osmium, Platin, Palladium, Rhodium oder Ruthenium, kann in jeder geeigneten Form eingesetzt werden, beispielsweise im nullwertigen Zustand oder irgend einer höherwertigen Form. Der verwendete Katalysator kann beispielsweise das Metall selbst in feinverteilter Form oder auch ein Metallcarbonat, -oxid, -hydroxid, -bromid, -jodid, -chlorid, -niederalkoxid(-methoxid), -phenoxid oder Metallcarboxylat sein, worin das Carboxylation von einer Alkansäure

2441502

mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen abgeleitet ist. In ähnlicher Weise lassen sich auch Metallkomplexe verwenden, beispielsweise Metallcarbonyle, wie Iridiumcarbonyle oder Rhodiumcarbonyle, oder andere Komplexe, wie die Carbonylhalogenide, beispielsweise Iridiumtricarbonylchlorid  $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}_2$  oder Acetylacetone, wie Rhodiumacetylacetone  $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ .

Das Kohlenmonoxid wird vorzugsweise in praktisch reiner Form, beispielsweise der im Handel erhältlichen Form, eingesetzt. Gewünschtenfalls können jedoch auch inerte Verdünnungsmittel zugegen sein, wie Kohlendioxid, Stickstoff, Methan oder Edelgase. Die Carbonylierungsreaktion wird durch die Gegenwart inerter Verdünnungsmittel nicht beeinflußt, ihr Vorhandensein macht die Erhöhung des gesamten Druckes jedoch erforderlich, damit der gewünschte CO-Partialdruck aufrechterhalten bleibt. Das Kohlenmonoxid sollte, wie auch die anderen Reaktanten, jedoch praktisch trocken sein, d. h. das Kohlenmonoxid und die anderen Reaktanten sollten vernünftigerweise frei sein von Wasser. Die Gegenwart kleiner Wassermengen, wie sie sich beispielsweise in den handelsüblichen Formen der Reaktanten finden, ist jedoch unbedenklich.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man die Aktivität der oben erwähnten Edelmetallkatalysatoren aus der Gruppe VIII des Periodensystems insbesondere in bezug auf Reaktionsgeschwindigkeit und Produktkonzentration durch gleichzeitige Verwendung eines Promotors stark verbessern kann. Zu wirksamen Promotoren gehören die Elemente mit Atomzahlen von über 5 der Gruppen IA, IIA, IIIA, IVB, VIB, die Nichtedelmetalle der Gruppen VIII sowie die Metalle der Lanthaniden- und Aktinidenreihe des Periodensystems. Besonders bevorzugt sind die Metalle mit niedrigerem Atomgewicht aus jeder dieser Gruppen, beispielsweise solche mit Atomgewichten von unter 100, und insbesondere werden die Metalle der Gruppen IA, IIA und IIIA bevorzugt. Die geeigneten

509819 / 1141

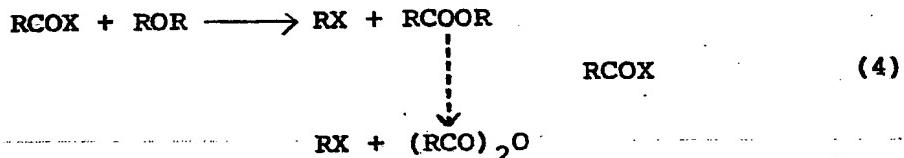
Elemente sind im allgemeinen Lithium, Magnesium, Calcium, Titan, Chrom, Eisen, Nickel oder Aluminium. Besonders bevorzugt sind Lithium, Aluminium und Calcium, und insbesondere wird Lithium verwendet. Die Promotoren können in ihrer elementaren Form verwendet werden, beispielsweise in Form feinverteilter oder pulverisierter Metalle, oder man kann sie auch als Verbindungen verschiedener Arten, und zwar sowohl als organische als auch anorganische Verbindungen, einsetzen, durch die das Element wirksam in das Reaktionssystem eingeführt wird. Zu typischen Verbindungen der Promotorelemente gehören daher Oxide, Hydroxide, Halogenide, wie Bromide oder Jodide, Oxihalogenide, Hydride, Alkoxide und dergleichen. Besonders bevorzugte organische Verbindungen sind die Salze organischer Monocarbonsäuren, beispielsweise Alkanoate, wie Acetate, Butyrate, Decanoate oder Laurate, Benzoate und dergleichen. Zu anderen Verbindungen gehören die Metallalkyle, Carbonylverbindungen sowie Chelate, Assoziationsverbindungen und Enolsalze. Besonders bevorzugt sind die Elementarformen, Verbindungen, die Bromide oder Jodide sind, sowie organische Salze, beispielsweise Salze der dem herzustellenden Anhydrid entsprechenden Monocarbonsäure. Gewünschtenfalls lassen sich auch Promotorgemische verwenden, insbesondere Gemische von Elementen verschiedener Gruppen des Periodensystems. Der exakte Mechanismus der Wirkung des Promotors oder die exakte Form, in der der Promotor wirkt, sind nicht bekannt. Bei Zugabe des Promotors in elementarer Form, beispielsweise als feinverteiltes Metall, ließ sich jedoch eine leichte Induktionsperiode feststellen.

Die Promotormenge kann innerhalb breiter Grenzen schwanken. Vorzugsweise werden hiervon jedoch Mengen von 0,0001 Mol bis 100 Mol pro Mol Edelmetallkatalysator aus der Gruppe VIII des Periodensystems, und insbesondere Mengen von 0,001 bis 10 Mol pro Mol Katalysator eingesetzt.

2441502

Beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches, beispielsweise bei der oben erwähnten Destillation, bleibt der Promotor im allgemeinen mit dem Edelmetallkatalysator aus der Gruppe VIII des Periodensystems zurück, d. h. als eine der weniger flüchtigen Komponenten, und er wird zweckmäßigerweise zusammen mit dem Katalysator rückgeleitet oder sonst verarbeitet.

Es zeigte sich, daß die Reaktion (3) wie folgt in zwei Stufen abläuft:



Die Umsetzung zwischen dem Acylhalogenid und dem Kohlenwasserstoffäther kann daher gemäß einem Aspekt der Erfindung zur Herstellung des entsprechenden Esters verwendet werden, der sich gewünschtenfalls als gewinnbares Zwischenprodukt aus dem System entfernen läßt. Nachdem die Bildung des Anhydrids durch den Promotor begünstigt zu werden scheint, d. h. der Promotor erhöht die Geschwindigkeit der zweiten Reaktion aus obiger Gleichung (4), sollte man jedoch keinen Promotor verwenden, wenn der als Zwischenprodukt auftretende Ester gewonnen werden soll.

Es ist klar, daß die oben beschriebenen Umsetzungen sowohl einstufig als auch zweistufig durchgeführt werden können und selbst ohne weiteres zu einer kontinuierlichen Arbeitsweise hinführen, bei der die Reaktanten sowie der Katalysator, vorzugsweise in Kombination mit einem Promotor, gleichzeitig in die entsprechende Reaktionszone eingeleitet werden und man das Reaktionsgemisch kontinuierlich zur Abtrennung der flüchtigen organischen Bestandteile destilliert, wodurch

509819/1141

man ein reines Produkt erhält, das praktisch aus Carbonsäure-anhydrid besteht, wobei die anderen organischen Bestandteile rückgeleitet, und, im Falle einer Flüssigphasenreaktion, ebenfalls eine ein Edelmetall aus der Gruppe VIII (und einen Promotor) enthaltende Restfraktion recycelt wird. Im Falle eines solchen kontinuierlichen Verfahrens bleibt der Halogenbestandteil über alle Zeiten hinweg selbstverständlich im System, wobei lediglich gelegentlich beim Handhaben oder beim Reinigen gewisse Verluste eintreten. Die geringe Menge zur Ergänzung des Halogens, die von Zeit zu Zeit erforderlich sein kann, wird vorzugsweise durch Einbringen des Halogens in Form des Kohlenwasserstoffhalogenids geliefert. Die erforderliche Halogenmenge kann jedoch auch, wie bereits oben erwähnt, in Form eines anderen organischen Halogenids oder in Form des Hydrohalogenids oder eines sonstigen anorganischen Halogenids, beispielsweise Salzen, wie den Alkali- oder sonstigen Metallsalzen, oder auch in Form von elementarem Jod oder Brom geliefert werden.

Wie bereits erwähnt, kann die Carbonylierungsreaktion des erfindungsgemäßen Verfahrens gewünschtenfalls in der Dampfphase durchgeführt werden, indem man den Gesamtdruck in Abhängigkeit von der Temperatur entsprechend steuert, so daß die Reaktanten bei Kontakt mit dem Katalysator in Dampfform vorliegen. Im Falle eines Dampfphasenverfahrens oder im Falle eines Flüssigphasenverfahrens können Katalysator und Promotor, d. h. die Katalysatorkomponenten, gewünschtenfalls auf einem Träger vorliegen, d. h. sie können auf einem Träger üblicher Art dispergiert sein, wie Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Siliciumcarbid, Zirconiumdioxid, Kohle, Bauxit, Attapulgit, Ton und dergleichen. Die Katalysatorbestandteile können in üblicher Weise auf die Träger aufgebracht werden, beispielsweise durch Imprägnieren des Trägers mit einer Lösung des Katalysators oder einer Lösung aus Katalysator und Promotor und anschließendes Trocknen. Die Konzentrationen an

2441502

Katalysatorkomponente auf dem Träger können innerhalb breiter Grenzen schwanken, beispielsweise zwischen 0,01 Gewichtsprozent und 10 Gewichtsprozent liegen, oder auch höher sein.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert. Alle darin enthaltenen Teil- und Prozentangaben sind auf das Gewicht bezogen, sofern nichts anderes gesagt ist.

#### B e i s p i e l 1

Methylacetat (3,7 Teile) und Acetyljodid (8,5 Teile) werden zusammen 4 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Der Rückflußkühler wird auf einer Temperatur von 45 bis 50 °C gehalten, und der aus diesem Kühler kommende unkondensierte Dampf wird in einem auf 10 °C gehaltenen zweiten Kühler kondensiert. Methyljodid (2,8 Teile) zusammen mit kleinen Mengen (etwa 15 %) Methylacetat werden in dem zweiten Kühler aufgefangen, und das in der Blase zurückbleibende Gemisch enthält gaschromatographisch bestimmt 20 Gewichtsprozent Essigsäureanhydrid (2,2 Teile). Der Rest des Destillationsgemisches besteht aus nicht umgesetztem Methylacetat und Acetyljodid, zusammen mit geringeren Mengen Methyljodid.

#### B e i s p i e l 2

Methyljodid (71 Teile) und Rhodiumtrichloridhydrat (0,83 Teile) werden im Gemisch mit 300 Teilen Methylacetat in einem gerührten Stahlautoklaven aus rostfreiem Stahl, der mit Hastelloy B ausgekleidet ist, unter einer Atmosphäre Kohlenmonoxid (CO-Partialdruck 51,3 - 41,5 kg/cm<sup>2</sup>, Gesamtdruck 70,3 kg/cm<sup>2</sup>) auf 175 bis 200 °C erhitzt. Nach dreistündiger Reaktionszeit sind 0,7 Mol Kohlenmonoxid pro Mol Methyljodid

absorbiert, und die chromatographische Analyse des Reaktionsgemisches zeigt, daß dieses 7,7 % Acetyljodid und 8,7 % Essigsäureanhydrid enthält. Der Rest des Reaktionsgemisches besteht aus nicht umgesetzten Reagentien sowie Katalysator. Der Autoklav wird abgekühlt und belüftet, und das Reaktionsgemisch wird entnommen. Das Reaktionsgemisch wird hierauf zur Erleichterung einer Abtrennung mit 100 Teilen Nonan verdünnt und dann bei atmosphärischem Druck mit einer 15-bödigen Oldershaw-Kolonne destilliert. Methyljodid und Methylacetat werden bei einer Kopftemperatur von 45 bis 57 °C abdestilliert, worauf man eine Acetyljodidfraktion (18,7 Teile) entnimmt, die zwischen 108 und 111 °C siedet und schließlich eine zweiphasige Fraktion aus Essigsäureanhydrid und Nonan, die bei 113 bis 127,5 °C siedet. Die untere Phase wird abgetrennt (21,6 Teile) und gaschromatographisch sowie infrarotspektroskopisch als praktisch reines Essigsäureanhydrid analysiert. Das so hergestellte Acetyljodid verwendet man am besten für die Umsetzung gemäß Beispiel 1.

### B e i s p i e l 3

Methylacetat (300 Teile), Methyljodid (35 Teile) und Rhodiumchloridhydrat (1,6 Teile) werden in einem gerührten Autoklaven aus rostfreiem Stahl, der mit Hastelloy B ausgekleidet ist, unter einer Kohlenmonoxidatmosphäre (Gesamtdruck 70,3 kg/cm<sup>2</sup>, Kohlenmonoxidpartialdruck 41,5 kg/cm<sup>2</sup>) auf 200 °C erhitzt. Nach zweistündiger Reaktionszeit wurden 0,46 Mol Kohlenmonoxid pro 0,246 Mol Methyljodid absorbiert, und die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches zeigt, daß dieses 15,3 % Essigsäureanhydrid (40 Teile) zusammen mit 4,5 % Acetyljodid (11,9 Teile) enthält. Der Rest des Reaktionsgemisches besteht aus nicht umgesetzten Reagentien sowie Katalysator.

B e i s p i e l 4

Methylacetat (6 Teile), Methyljodid (0,7 Teile) und Rhodiumchlorid (0,1 Teile) werden in einer Kohlenmonoxidatmosphäre (Ausgangspartialdruck 21,1 kg/cm<sup>2</sup>) bei 175 °C 16 Stunden in einem rotierenden, mit Glas ausgekleideten Druckgefäß erhitzt. Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches zeigt, daß es 10 % Essigsäureanhydrid (0,6 Teile) und 2,8 % Acetyljodid (0,17 Teile) enthält. Der Rest des Reaktionsgemisches ist wie in den Beispielen 2 und 3 beschrieben zusammengesetzt.

B e i s p i e l 5

Methylacetat (6 Teile), Methyljodid (0,7 Teile) und Iridiumjodid (0,1 Teile) werden in einer Kohlenmonoxidatmosphäre (Ausgangspartialdruck 24,6 kg/cm<sup>2</sup>) in einem rotierenden und mit Glas ausgekleideten Druckgefäß 16 Stunden auf 175 °C erhitzt. Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches zeigt, daß es 15 % Essigsäureanhydrid (0,9 Teile) und 2,8 % Acetyljodid (0,17 Teile) im Gemisch mit nicht umgesetzten Reaktanten und Katalysator enthält.

B e i s p i e l 6

Die Beispiele 1 bis 5 werden wiederholt, wobei man anstelle von Acetyljodid und Methyljodid jedoch Acetylchlorid und Methylbromid verwendet. Hinsichtlich der Reaktionsprodukte erhält man entsprechende Ergebnisse, die Umwandlungen sind jedoch wesentlich niedriger.

B e i s p i e l 7

Die Beispiele 1 bis 5 werden wiederholt, wobei man anstelle von Methylacetat, Acetyljodid und Methyljodid jedoch Äthylpropionat, Propionyljodid und Äthyljodid verwendet. Propionsäureanhydrid wird in entsprechender Weise hergestellt, wobei Propionyljodid ebenfalls nach den Verfahren der Versuche 2 bis 5 gebildet wird.

B e i s p i e l 8

Die Beispiele 1 bis 5 werden wiederholt, wobei man anstelle des Methylacetats jedoch eine entsprechende Menge Dimethyläther verwendet. Es kommt zu einer entsprechenden Bildung von Essigsäureanhydrid und Acetyljodid.

B e i s p i e l 9

Methylacetat (300 Teile), Dimethyläther (182 Teile), Lithiumjodid (8,8 Teile), Methyljodid (65 Teile), Rhodiumtrichloridhydrat (3 Teile) und Chromstaub (3 Teile) werden in einem geührten Autoklaven aus rostfreiem Stahl unter Kohlenmonoxidatmosphäre (Gesamtdruck 56,2 kg/cm<sup>2</sup>, Kohlenmonoxidausgangspartialdruck 8,79 kg/cm<sup>2</sup>) auf 150 °C erhitzt. Nach 10-stündiger Reaktionszeit zeigt die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches, daß dieses 54 % Essigsäureanhydrid (407 Teile) und 31 % Methylacetat (233 Teile) enthält. Der Rest des Reaktionsgemisches setzt sich aus nicht umgesetzten Reagentien, Reaktionszwischenprodukten und Katalysatorbestandteilen zusammen.

B e i s p i e l 10

Beispiel 9 wird wiederholt, wobei man anstelle des Methyljodids und des Chrompulvers jedoch eine entsprechende Menge Lithiumjodid verwendet. Es läßt sich eine entsprechende Bildung von Essigsäureanhydrid und Methylacetat feststellen.

B e i s p i e l 11

Dimethyläther (187 Teile), Essigsäureanhydrid (408 Teile), Lithiumjodid (70 Teile) und Rhodiumtrichloridhydrat (3 Teile) werden in einem gerührten Autoklaven aus rostfreiem Stahl unter Kohlenmonoxidatmosphäre (Gesamtdruck 45,7 kg/cm<sup>2</sup>, Kohlenmonoxidausgangspartialdruck 2,81 kg/cm<sup>2</sup>) auf 150 °C erhitzt. Nach 10-stündiger Reaktionszeit zeigt die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches, daß dieses 64 % Essigsäureanhydrid (498 Teile) und 21,5 % Methylacetat (167 Teile) enthält.

B e i s p i e l 12

Methylacetat (150 Teile), Rhodiumtrichloridhydrat (0,75 Teile), Jod (18,5 Teile) und Chrompulver (3 Teile) werden in einem gerührten und mit Glas ausgekleideten Druckgefäß unter Kohlenmonoxidatmosphäre (Gesamtdruck 24,6 kg/cm<sup>2</sup>, Kohlenmonoxidausgangspartialdruck 4,64 kg/cm<sup>2</sup>) auf 175 °C erhitzt. Nach 4-stündiger Umsetzung zeigt die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches, daß dieses 59 % Essigsäureanhydrid (121 Teile) enthält. Bei diesem und den folgenden Beispielen, bei denen die Analyse an gebildetem Anhydrid angegeben ist, setzt sich der Rest des Reaktionsgemisches jeweils aus nicht umgesetzten Reagentien, Reaktionszwischenprodukten und Katalysatorkomponenten zusammen, sofern nichts anderes gesagt ist.

B e i s p i e l 13

Methylacetat (600 Teile), Methyljodid (65 Teile), Lithiumjodid (9 Teile), Chrompulver (3 Teile) und Rhodiumchlorid (3 Teile) werden in einem Autoklaven aus rostfreiem Stahl unter Kohlenmonoxidatmosphäre (Gesamtdruck 24,6 kg/cm<sup>2</sup>, Kohlenmonoxidausgangspartialdruck 4,64 kg/cm<sup>2</sup>) auf 175 °C erhitzt. Nach 8-stündiger Reaktionszeit ergibt eine gaschromatische Analyse des Reaktionsgemisches einen Gehalt von 71,1 % Essigsäureanhydrid (601 Teile).

B e i s p i e l 14

Methylacetat (150 Teile), Rhodiumtrichloridhydrat (0,75 Teile), Aluminiumjodid (17,5 Teile) und Chrompulver (1 Teil) werden in einem gerührten und mit Glas ausgekleideten Druckgefäß unter einer Kohlenmonoxidatmosphäre (Gesamtdruck 24,6 kg/cm<sup>2</sup>, Kohlenmonoxidausgangspartialdruck 4,64 kg/cm<sup>2</sup>) auf 175 °C erhitzt. Nach 4-stündiger Reaktionszeit ergibt die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches einen Gehalt von 67,6 % Essigsäureanhydrid (141 Teile).

B e i s p i e l 15

Methylacetat (150 Teile), Rhodiumtrichloridhydrat (0,75 Teile), Magnesiumjodid (17,5 Teile) und Chrompulver (1 Teil) werden in einem gerührten und mit Glas ausgekleideten Druckgefäß unter Kohlenmonoxidatmosphäre (Gesamtdruck 24,6 kg/cm<sup>2</sup>, Kohlenmonoxidausgangspartialdruck 4,64 kg/cm<sup>2</sup>) auf 175 °C erhitzt. Nach 4-stündiger Reaktionszeit ergibt die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches einen Gehalt von 40 % Essigsäureanhydrid (76 Teile).

B e i s p i e l 16

Methylacetat (150 Teile), Rhodiumtrichloridhydrat (0,75 Teile) und wasserfreies Chromjodid (20 Teile) werden in einem gerührten und mit Glas ausgekleideten Druckgefäß unter einer Kohlenmonoxidatmosphäre (Gesamtdruck  $24,6 \text{ kg/cm}^2$ , Kohlenmonoxidausgangspartialdruck  $4,64 \text{ kg/cm}^2$ ) auf  $175^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach 4-stündiger Reaktionszeit ergibt die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches einen Gehalt von 52,2 % Essigsäureanhydrid (104 Teile).

B e i s p i e l 17

Methylacetat (150 Teile), Rhodiumtrichloridhydrat (0,75 Teile), Methyljodid (18,5 Teile), Chrompulver (1 Teil) und Titandioxid (3 Teile) werden in einem gerührten und mit Glas ausgekleideten Druckgefäß unter Kohlenmonoxidatmosphäre (Gesamtdruck  $24,6 \text{ kg/cm}^2$ , Kohlenmonoxidausgangspartialdruck  $4,64 \text{ kg/cm}^2$ ) auf  $175^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach 4-stündiger Reaktionszeit ergibt die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches einen Gehalt von 39 % Essigsäureanhydrid (81 Teile).

B e i s p i e l 18

Methylacetat (150 Teile), Rhodiumtrichloridhydrat (0,75 Teile), Methyljodid (18,5 Teile) und Chromcarbonyl (5,7 Teile) werden in einem gerührten und mit Glas ausgekleideten Druckgefäß unter Kohlenmonoxidatmosphäre (Gesamtdruck  $24,6 \text{ kg/cm}^2$ , Kohlenmonoxidausgangspartialdruck  $4,64 \text{ kg/cm}^2$ ) auf  $175^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach 4-stündiger Umsetzungszeit ergibt die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches einen Gehalt von 51 % Essigsäureanhydrid (103 Teile).

2441502

B e i s p i e l 19

Methylacetat (150 Teile), Rhodiumtrichloridhydrat (0,75 Teile), Methyljodid (18,5 Teile) und Chrompulver (3 Teile) werden in einem gerührten und mit Glas ausgekleideten Druckgefäß unter einer Kohlenmonoxidatmosphäre (Gesamtdruck 24,6 kg/cm<sup>2</sup>, Kohlenmonoxidausgangspartialdruck 4,64 kg/cm<sup>2</sup>) auf 175 °C erhitzt. Nach 4-stündiger Reaktionszeit ergibt die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches einen Gehalt von 56,5 % Essigsäureanhydrid (115 Teile).

B e i s p i e l 20

Methylacetat (150 Teile), Rhodiumtrichloridhydrat (0,75 Teile), Chrompulver (1 Teil), Aluminiumoxid (2,5 Teile) und Methyljodid (18,5 Teile) werden in einem gerührten und mit Glas ausgekleideten Druckgefäß unter Kohlenmonoxidatmosphäre (Gesamtdruck 24,6 kg/cm<sup>2</sup>, Kohlenmonoxidausgangspartialdruck 4,64 kg/cm<sup>2</sup>) auf 175 °C erhitzt. Nach 4-stündiger Reaktionszeit ergibt die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches einen Gehalt von 59 % Essigsäureanhydrid (122 Teile).

B e i s p i e l 21

Methylacetat (150 Teile), Rhodiumtrichloridhydrat (0,75 Teile), Methyljodid (37 Teile), Chromcarbonyl (2,2 Teile) und Aluminiumoxid (1 Teil) werden in einem gerührten und mit Glas ausgekleideten Druckgefäß unter Kohlenmonoxidatmosphäre (Gesamtdruck 24,6 kg/cm<sup>2</sup>, Kohlenmonoxidausgangspartialdruck 4,64 kg/cm<sup>2</sup>) auf 175 °C erhitzt. Nach 3-stündiger Reaktionszeit ergibt die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches einen Gehalt von 56 % Essigsäureanhydrid (127 Teile).

509819/1141

2441502

B e i s p i e l 22

Methylacetat (600 Teile), Lithiumjodid (140 Teile) und Rhodiumchloridhydrat (6 Teile) werden in einem gerührten Autoklaven aus rostfreiem Stahl unter Kohlenmonoxidatmosphäre (Gesamtdruck 24,6 kg/cm<sup>2</sup>, Kohlenmonoxidausgangspartialdruck 4,64 kg/cm<sup>2</sup>) auf 175 °C erhitzt. Nach 8-stündiger Reaktionszeit ergibt die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches einen Gehalt von 75,2 % Essigsäureanhydrid (707 Teile).

B e i s p i e l 23

Methylacetat (600 Teile), Methyljodid (35 Teile), Lithiumjodid (70 Teile) und Rhodiumchloridhydrat (3 Teile) werden in einem gerührten Autoklaven aus rostfreiem Stahl unter Kohlenmonoxidatmosphäre (Gesamtdruck 24,6 kg/cm<sup>2</sup>, Kohlenmonoxidausgangspartialdruck 4,64 kg/cm<sup>2</sup>) auf 175 °C erhitzt. Nach 8-stündiger Reaktionszeit ergibt die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches einen Gehalt von 78,4 % Essigsäureanhydrid (707 Teile).

B e i s p i e l 24

Methylacetat (600 Teile), Lithiumacetat (17 Teile), Lithiumjodid (35 Teile) und Rhodiumchloridhydrat (3 Teile) werden in einem gerührten Autoklaven aus rostfreiem Stahl unter Kohlenmonoxidatmosphäre (Gesamtdruck 24,6 kg/cm<sup>2</sup>, Kohlenmonoxidausgangspartialdruck 4,64 kg/cm<sup>2</sup>) auf 175 °C erhitzt. Nach 8-stündiger Reaktionszeit ergibt die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches einen Gehalt von 68 % Essigsäureanhydrid (528 Teile).

509819 / 1141

B e i s p i e l 25

Methylacetat (300 Teile), Methyljodid (35 Teile) und Iridium-trichlorid (2,2 Teile) werden in einem gerührten Autoklaven aus rostfreiem Strahl unter Kohlenmonoxidatmosphäre (Gesamtdruck des Systems  $70,3 \text{ kg/cm}^2$ , Kohlenmonoxidpartialdruck  $22,5 \text{ kg/cm}^2$ ) auf  $225^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach 14-stündiger Umsetzungszeit ergibt die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches einen Gehalt von 22 % Essigsäureanhydrid. Der Rest des Reaktionsgemisches setzt sich aus nicht umgesetzten Reagentien, Reaktionszwischenprodukten und Katalysator zusammen.

B e i s p i e l 26

Methylacetat (6 Teile), Lithiumjodid (0,7 Teile) und Platin-dibromid (0,1 Teile) werden in Kohlenmonoxidatmosphäre (Gesamtdruck  $44,3 \text{ kg/cm}^2$ , Kohlenmonoxidausgangspartialdruck  $24,6 \text{ kg/cm}^2$ ) 16 Stunden in einem rotierenden und mit Glas ausgekleideten Druckgefäß auf  $175^\circ\text{C}$  erhitzt. Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches zeigt einen Gehalt von 1,4 % Essigsäureanhydrid (0,1 Teile).

B e i s p i e l 27

Methylacetat (6 Teile), Lithiumjodid (0,2 Teile) und Osmium-chlorid (0,1 Teile) werden in einer Kohlenmonoxidatmosphäre (Kohlenmonoxidausgangspartialdruck  $24,6 \text{ kg/cm}^2$ , Gesamtdruck  $44,3 \text{ kg/cm}^2$ ) in einem rotierenden und mit Glas ausekleideten Druckgefäß 16 Stunden auf  $175^\circ\text{C}$  erhitzt. Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches zeigt einen Gehalt von 4,5 % Essigsäureanhydrid (0,28 Teile).

2441502

## B e i s p i e l 28

Methylacetat (150 Teile), Methyljodid (18,5 Teile), Rhodiumtrichloridhydrat (0,75 Teile), Chrompulver (1,0 Teile) und Natriummethoxid (7,0 Teile) werden in einem gerührten und mit Glas ausgekleideten Druckgefäß unter Kohlenmonoxidatmosphäre (Gesamtdruck 24,6 kg/cm<sup>2</sup>, Kohlenmonoxidpartialdruck 4,92 kg/cm<sup>2</sup>) auf 175 °C erhitzt. Nach 4-stündiger Umsetzungszeit ergibt die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches einen Gehalt von 22,5 % Essigsäureanhydrid (41,5 Teile).

## B e i s p i e l 29

Methylacetat (150 Teile), Rhodiumtrichloridhydrat (0,75 Teile), Molybdänhexacarbonyl (1,5 Teile), Methyljodid (16,0 Teile) und Lithiumjodid (2,5 Teile) werden in einem gerührten und mit Glas ausgekleideten Reaktionsgefäß unter Kohlenmonoxidatmosphäre (Gesamtdruck 24,6 kg/cm<sup>2</sup>, Kohlenmonoxidpartialdruck 4,92 kg/cm<sup>2</sup>) auf 175 °C erhitzt. Nach 4-stündiger Umsetzungszeit ergibt die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches einen Gehalt von 40,0 % Essigsäureanhydrid (82,7 Teile).

## B e i s p i e l 30

Phenylbenzoat (150 Teile), Jodbenzol (5 Teile), Rhodiumtrichloridhydrat (0,75 Teile), Lithiumjodid (8 Teile), Chrompulver (1 Teil) und Benzol (100 Teile) werden in einem gerührten Druckgefäß unter Kohlenmonoxidatmosphäre (Gesamtdruck 35,2 kg/cm<sup>2</sup>, Kohlenmonoxidpartialdruck 24,6 kg/cm<sup>2</sup>) auf 175 °C erhitzt. Nach 10-stündiger Umsetzungszeit ergibt die Analyse des Reaktionsgemisches einen Gehalt von 36 % Benzoesäureanhydrid.

509819/1141

2441502

B e i s p i e l 31

Heptylcaprylat (600 Teile), Rhodiumtrichloridhydrat (3 Teile), Lithiumjodid (170 Teile) und Chrompulver (3 Teile) werden in einem gerührten Autoklaven aus rostfreiem Stahl unter Kohlenmonoxidatmosphäre (Gesamtdruck 35,2 kg/cm<sup>2</sup>) auf 175 °C erhitzt. Nach 12-stündiger Reaktionszeit ergibt die Analyse des Reaktionsgemisches einen Gehalt von 24 % Caprylsäureanhydrid (190 Teile).

B e i s p i e l 32

Dimethyläther (190 Teile), Methylacetat (300 Teile), Methyljodid (74 Teile) und Rhodiumtrichlorid (3 Teile) werden in einem gerührten Autoklaven aus rostfreiem Stahl unter Kohlenmonoxidatmosphäre (Gesamtdruck 56,2 kg/cm<sup>2</sup>, Kohlenmonoxidpartialdruck 8,44 kg/cm<sup>2</sup>) auf 150 °C erhitzt. Nach 2-stündiger Umsetzungszeit ergibt die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches einen Gehalt von 76 % Methylacetat (489 Teile) und etwas Essigsäureanhydrid.

B e i s p i e l 33

Dimethyläther (375 Teile), Methyljodid (75 Teile) und Rhodiumtrichloridhydrat (3 Teile) werden in einem gerührten Autoklaven aus rostfreiem Stahl und unter Kohlenmonoxidatmosphäre (Gesamtdruck 56,2 kg/cm<sup>2</sup>, Kohlenmonoxidpartialdruck 13,4 kg/cm<sup>2</sup>) auf 110 °C erhitzt. Nach 2-stündiger Reaktionszeit ergibt die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches einen Gehalt von 16,3 % Methylacetat (80 Teile) und 2,4 % Essigsäureanhydrid (12 Teile).

509819/1141

2441502

B e i s p i e l 34

Methylacetat (150 Teile), Rhodiumtrichloridhydrat (0,75 Teile), Cerjodid (24,7 Teile) und Chrompulver (1 Teil) werden in einem gerührten und mit Glas ausgekleideten Reaktionsgefäß unter Kohlenmonoxidatmosphäre (Gesamtdruck 24,6 kg/cm<sup>2</sup>, Kohlenmonoxidpartialdruck 4,92 kg/cm<sup>2</sup>) auf 175 °C erhitzt. Nach 8-stündiger Reaktionszeit zeigt die gaschromatographische Analyse des Reaktionsproduktes einen Gehalt von 22,1 % Essigsäureanhydrid (41,5 Teile).

509819/1141

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung eines Anhydrids einer Mono-carbonsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Carboxylat-ester oder einen Kohlenwasserstoffäther mit einem Acyljodid oder -bromid unter praktisch wasserfreien Bedingungen um-setzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Acyljodid oder -bromid durch Carbonylierung eines Kohlenwasserstoffbromids oder -jodids herstellt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Acyljodid verwendet und dieses Acyljodid durch Carbonylierung eines Kohlenwasserstoffjodids in Gegen-wart eines Edelmetallkatalysators aus der Gruppe VIII des Periodensystems herstellt.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Carbonylierung in einer ersten Reaktionszone durchführt und die Umsetzung mit dem Ester oder Äther in einer zweiten Reaktionszone vornimmt.
5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Carbonylierung und die Umsetzung mit dem Ester oder Äther in der gleichen Reaktionszone durchführt.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das als Coprodukt in der zweiten Reaktionszone gebildete Alkyljodid oder -bromid in die erste Reaktionszone rückleitet.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das gebildete Anhydrid von dem Reaktionsprodukt abtrennt und die restlichen Komponenten des Reaktionsproduktes in die Reaktionszone rückleitet.

8. Verfahren zur Herstellung eines niederen Alkansäure-anhydrids, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Niederalkyl-niederalkanoat oder einen Niederalkyläther mit einem Niederacyljodid oder -bromid unter praktisch wasserfreien Bedingungen umsetzt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Acyljodid oder -bromid durch Carbonylierung eines Kohlenwasserstoffbromids oder -jodids herstellt.

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Acyljodid verwendet und dieses Acyljodid durch Carbonylierung eines Niederalkyljodids in Gegenwart eines Edelmetallkatalysators aus der Gruppe VIII des Periodensystems herstellt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Carbonylierung in einer ersten Reaktionszone durchführt und die Umsetzung mit dem Alkanooat oder Äther in einer zweiten Reaktionszone vornimmt.

12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Carbonylierung und die Umsetzung mit dem Alkanoat oder Äther in der gleichen Reaktionszone durchführt.

13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man das in der zweiten Reaktionszone als Coprodukt gebildete Alkyljodid in die erste Reaktionszone rückleitet.

14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man das entstandene Niederalkansäureanhydrid von dem Reaktionsprodukt abtrennt und die restlichen Bestandteile des Reaktionsproduktes in die Reaktionszone rückleitet.

15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Acetyljodid und Methylacetat verwendet und das Acetyljodid durch Carbonylierung von Methyljodid in flüssiger Phase in Gegenwart eines Edelmetallkatalysators aus der Gruppe VIII des Periodensystems herstellt.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man die Carbonylierung in einer ersten Reaktionszone durchführt und die Umsetzung mit Methylacetat in einer zweiten Reaktionszone vornimmt.

17. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man die Carbonylierung und die Umsetzung mit Methylacetat in flüssiger Phase in der gleichen Reaktionszone durchführt.

2441502

18. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man das in der zweiten Reaktionszone als Coprodukt gebildete Methyljodid in die erste Reaktionszone rückleitet.

19. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß man das entstandene Essigsäureanhydrid aus dem Reaktionsprodukt abtrennt und die verbleibenden Komponenten des Reaktionsproduktes in die Reaktionszone rückleitet.

20. Verfahren zur Herstellung eines Anhydrids einer Monocarbonsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Carboxylatester oder einen Kohlenwasserstoffäther, Kohlenmonoxid und ein Jodid oder Bromid unter praktisch wasserfreien Bedingungen in Gegenwart eines Edelmetallkatalysators aus der Gruppe VIII des Periodensystems miteinander umsetzt.

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Edelmetall aus der Gruppe VIII des Periodensystems Rhodium ist.

22. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Halogenid wenigstens ein Kohlenwasserstoffhalogenid oder ein Acylhalogenid ist.

23. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß man zusammen mit dem Edelmetallkatalysator aus der Gruppe VIII des Periodensystems einen Promotor verwendet.

2441502

24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß der Promotor aus einem Element mit einem Atomgewicht von über 5 aus den Gruppen IA, IIA, IIIA, IVB oder VIB, einem Nichtedelmetall aus der Gruppe VIII oder einem Metall der Lantaniden- oder Aktinidenreihe des Periodensystems besteht.

25. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß der Promotor aus einem Metall der Gruppen IA, IIA oder IIIA des Periodensystems besteht.

26. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß der Promotor ein Metall mit niedrigerem Molekulargewicht aus diesen Gruppen ist.

27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall Lithium, Magnesium, Calcium, Titan, Chrom, Eisen, Nickel oder Aluminium ist.

28. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall Lithium, Magnesium oder Calcium ist.

29. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man zusammen mit einem Edelmetallkatalysator aus der Gruppe VIII des Periodensystems einen Promotor verwendet.

30. Verfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß der Promotor aus einem Element mit einem Atomgewicht von über 5 aus den Gruppen IA, IIA, IIIA, IVB oder VIB, einem Nichtedelmetall aus der Gruppe VIII oder einem Metall der Lantaniden- oder Aktinidenreihe des Periodensystems besteht.

509819 / 1141

2441502

31. Verfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet,  
daß der Promotor aus einem Metall der Gruppen IA, IIA oder  
IIIA des Periodensystems besteht.

32. Verfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet,  
daß der Promotor ein Metall mit niedrigerem Atomgewicht  
aus diesen Gruppen ist.

33. Verfahren nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet,  
daß das Metall Lithium, Magnesium, Calcium, Titan, Chrom,  
Eisen, Nickel oder Aluminium ist.

34. Verfahren nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet,  
daß das Metall Lithium, Magnesium oder Calcium ist.

35. Verfahren zur Herstellung eines Niederalkancarbonsäure-  
anhydrids, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Niederalkylnie-  
deralkanoat oder einen Niederalkyläther, Kohlenmonoxid und  
ein Jodid oder Bromid unter praktisch wasserfreien Bedingun-  
gen in Gegenwart eines Edelmetallkatalysators aus der  
Gruppe VIII des Periodensystems miteinander umsetzt.

36. Verfahren nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet,  
daß man als Edelmetall aus der Gruppe VIII des Perioden-  
systems Iridium verwendet.

37. Verfahren nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet,  
daß man als Edelmetall aus der Gruppe VIII des Perioden-  
systems Rhodium verwendet.

38. Verfahren nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, daß man als Halogenid wenigstens ein Niederalkylhalogenid oder ein Niederacylhalogenid verwendet.

39. Verfahren nach Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, daß man als Halogenid wenigstens ein Niederalkylhalogenid oder ein Niederacylhalogenid verwendet.

40. Verfahren nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, daß man als Halogenid wenigstens ein Methylhalogenid und ein Acetylhalogenid verwendet.

41. Verfahren nach Anspruch 39, dadurch gekennzeichnet, daß man als Halogenid wenigstens ein Methylhalogenid und ein Acetylhalogenid verwendet.

42. Flüssigphasenverfahren zur Herstellung von Essigsäureanhydrid, dadurch gekennzeichnet, daß man Methylacetat oder Dimethyläther, Kohlenmonoxid und ein Jodid oder Bromid unter praktisch wasserfreien Bedingungen in Gegenwart eines Edelmetallkatalysators aus der Gruppe VIII des Periodensystems miteinander umsetzt.

43. Verfahren nach Anspruch 42, dadurch gekennzeichnet, daß man als Edelmetallkatalysator aus der Gruppe VIII des Periodensystems Iridium verwendet.

44. Verfahren nach Anspruch 42, dadurch gekennzeichnet, daß man als Edelmetallkatalysator aus der Gruppe VIII des Periodensystems Rhodium verwendet.

45. Verfahren nach Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, daß man als Halogenid wenigstens ein Methylhalogenid und ein Acetylhalogenid verwendet.

46. Verfahren nach Anspruch 44, dadurch gekennzeichnet, daß man als Halogenid wenigstens ein Methylhalogenid und ein Acetylhalogenid verwendet.

47. Verfahren nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, daß man in Kombination mit dem Edelmetallkatalysator aus der Gruppe VIII des Periodensystems einen Promotor verwendet.

48. Verfahren nach Anspruch 47, dadurch gekennzeichnet, daß man als Promotor ein Element mit einem Atomgewicht von über 5 aus den Gruppen IA, IIA, IIIA, IVB oder VIB, ein Nichtedelmetall aus der Gruppe VIII oder ein Metall der Lantaniden- oder Aktinidenreihe des Periodensystems verwendet.

49. Verfahren nach Anspruch 47, dadurch gekennzeichnet, daß man als Promotor ein Metall aus den Gruppen IA, IIA oder IIIA des Periodensystems verwendet.

50. Verfahren nach Anspruch 47, dadurch gekennzeichnet, daß man als Promotor ein Metall mit niedrigerem Atomgewicht aus diesen Gruppen verwendet.

51. Verfahren nach Anspruch 50, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall Lithium, Magnesium, Calcium, Titan, Chrom, Eisen, Nickel oder Aluminium ist.

52. Verfahren nach Anspruch 50, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall Lithium, Magnesium oder Calcium ist.

53. Verfahren nach Anspruch 42, dadurch gekennzeichnet, daß man in Kombination mit dem Edelmetallkatalysator aus der Gruppe VIII des Periodensystems einen Promotor verwendet.

54. Verfahren nach Anspruch 53, dadurch gekennzeichnet, daß der Promotor aus einem Element mit einem Atomgewicht von über 5 aus den Gruppen IA, IIA, IIIA, IVB oder VIB, ein Nichtedelmetall aus der Gruppe VIII oder ein Metall der Lantaniden- oder Aktinidenreihe des Periodensystems ist.

55. Verfahren nach Anspruch 53, dadurch gekennzeichnet, daß der Promotor ein Metall aus den Gruppen IA, IIA oder IIIA des Periodensystems ist.

56. Verfahren nach Anspruch 53, dadurch gekennzeichnet, daß der Promotor ein Metall mit niedrigeren Atomgewichten aus diesen Gruppen ist.

57. Verfahren nach Anspruch 56, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall Lithium, Magnesium, Calcium, Titan, Chrom, Eisen, Nickel oder Aluminium ist.

2441502

58. Verfahren nach Anspruch 56, dadurch gekennzeichnet,  
daß das Metall Lithium, Magnesium oder Calcium ist.

59. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet,  
daß man das Halogenid und das Kohlenmonoxid mit einem Kohlen-  
wasserstoffäther umsetzt, wodurch man als Zwischenprodukt den  
dem Kohlenwasserstoffäther entsprechenden Carboxylatester er-  
hält, und den Ester aus dem Reaktionsgemisch gewinnt.

509819/1141

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**